

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年12月11日

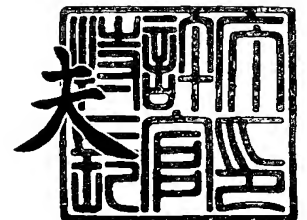
出願番号
Application Number: 特願2002-359216
[ST. 10/C]: [JP2002-359216]

出願人
Applicant(s): コニカミノルタホールディングス株式会社

2003年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3075732

6282

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2531757

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 牛久 正幸

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用紙

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 インク吸収層が、一次粒子の平均粒径が 10 nm 以下で、かつ二次粒子の平均粒径が 10 ～ 300 nm の湿式シリカ微粒子と親水性バインダーとを含有し、該親水性バインダー（B）に対する該湿式シリカ微粒子（F）の質量比（F/B）が 5.5 ～ 12 で、かつ該インク吸収層の膜面 pH が 3.0 ～ 6.0 であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【請求項 2】 前記湿式シリカ微粒子が、ゲル法により合成されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 3】 前記親水性バインダーが、ポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 4】 前記インク吸収層が、カチオン定着剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【請求項 5】 支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光沢性、インク吸収性、画像濃度及びプリント保存後の画像滲み耐性に優れ、かつインク吸収層のひび割れ耐性が良好な高品質のインクジェット記録用紙に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、インクジェット記録は急速に画質が向上してきており、写真画質に迫りつつある。この様な写真画質をインクジェット記録で達成する手段として、使用するインクジェット記録用紙（以下、単に記録用紙ともいう）においても急速に技術改良が試みられており、高平滑性の支持体上に微小な空隙構造を有する層（

以下、空隙層、インク吸収層又は多孔質層ともいう) を設けた記録用紙は、インク吸収性及び乾燥性に優れている点から、最も写真画質に近いものの一つになりつつある。特に、非吸水性支持体を使用した場合、吸水性支持体にみられるようなプリント後のコックリング(しわ)がなく、高平滑な表面を維持できる為、より高品位な印字プリントを得ることができる。

【0003】

このような多孔質層は、主に親水性バインダーと微粒子で形成されており、微粒子としては無機または有機の微粒子が知られているが、一般的にはより微細なシリカ微粒子が用いられる。このようなシリカ微粒子としては、表面がアニオン性であるシリカ微粒子を使用した場合には、優れた光沢性が得られることから好ましく、例えば、気相法で合成されたシリカ微粒子やコロイダルシリカと少量の親水性バインダーの組み合わせで得られるインクジェット記録用紙が知られている。また、プリント保存後に起きる滲みを抑制する為、一般的にはカチオンポリマーや多価金属塩などのカチオン定着剤が用いられる。

【0004】

しかしながら、気相法シリカを用いたインク吸収層において、十分な滲み耐性を付与する為、カチオン定着剤の量を増やすことが有効であるが、反面、インク吸収性の低下に伴う斑やブロンジングが発生する問題があり、滲みとインク吸収性の両立を図ることが困難である。

【0005】

空隙構造を有するインク吸収層を得る別の手段として、沈降法やゲル法により合成される多孔質な湿式シリカを用いる方法が知られているが、一般に数 μm の凝集粒子であり、これを用いた塗膜では高い光沢が得られないのが現状である。このため、湿式シリカ粒子を粉碎微粒化することにより光沢を有する皮膜を形成する方法が知られている。その一つとして、沈降法により合成された湿式シリカを圧力式ホモジナイザーを用いて粉碎微粒化したシリカ微粒子を用いたインクジェット記録用紙が提案されている(例えば、特許文献1参照。)。また、沈降法により製造された湿式シリカは粉碎微粒化しても十分な光沢性が得られず、更にインク吸収性が低いとした課題に対し、比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のゲル法で

製造した不定形シリカを粉碎微粒化した湿式シリカとバインダー樹脂を含有し、かつバインダー樹脂に対するシリカ微粒子が質量比で3～5の範囲であるインクジェット記録用紙が提案されている（例えば、特許文献2参照。）が、これらの技術では十分なインク吸収性を得ることは難しかった。更に、多孔質層は、バインダー樹脂に対するシリカ微粒子の質量比を高めて形成されるが、このようなシリカ微粒子に対してバインダー樹脂が少ないインクジェット記録用紙では、塗布乾燥時にひび割れが生じやすかったり、インク吸収層を形成した後、空気が乾燥している状態で記録用紙を丸めたり折り曲げたりすると、インク吸収層が割れてひびが入る問題があった。

【0006】**【特許文献1】**

特開平10-272833号公報（実施例）

【0007】**【特許文献2】**

特開2001-246830号公報（特許請求の範囲及び実施例）

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記課題を鑑みなされたものであり、第1の目的は、高インク吸収性、高光沢及び高いプリント濃度を有し、かつ柔軟なインク吸収層を形成し、ひび割れ耐性に優れたインクジェット記録用紙を提供することにある、第2の目的は、滲み耐性を併せ持つ高品質のインクジェット記録用紙を提供することにある。

【0009】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0010】

1. インク吸収層が、一次粒子の平均粒径が10nm以下で、かつ二次粒子の平均粒径が10～300nmの湿式シリカ微粒子と親水性バインダーとを含有し、該親水性バインダー（B）に対する該湿式シリカ微粒子（F）の質量比（F／

B) が 5.5～12 で、かつ該インク吸収層の膜面 pH が 3.0～6.0 であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【0011】

2. 前記湿式シリカ微粒子が、ゲル法により合成されたものであることを特徴とする前記 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0012】

3. 前記親水性バインダーが、ポリビニルアルコールまたはその誘導体であることを特徴とする前記 1 または 2 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0013】

4. 前記インク吸収層が、カチオン定着剤を含有することを特徴とする前記 1～3 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0014】

5. 支持体が、非吸水性支持体であることを特徴とする前記 1～4 項のいずれか 1 項に記載のインクジェット記録用紙。

【0015】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、インク吸収層が、一次粒子の平均粒径が 10 nm 以下で、かつ二次粒子の平均粒径が 10～300 nm の湿式シリカ微粒子と親水性バインダーとを含有し、該親水性バインダー (B) に対する該湿式シリカ微粒子 (F) の質量比 (F/B) が 5.5～12 で、かつインク吸収層の膜面 pH が 3.0～6.0 であるインクジェット記録用紙において、塗布乾燥時のひび割れを起こしにくく、高いインク吸収性と光沢性を両立したインク吸収層が得られ、かつカチオン定着剤を含有しない場合においても、高いプリント濃度が得られることを見出し、本発明に至った次第である。

【0016】

更に、上記構成のインク吸収層にカチオン定着剤を含有させる場合には、着色剤の定着効率が高く、インク吸収性を阻害しない程度のカチオン定着剤量で十分な滲み耐性を得ることができる。この構成により染着効率が向上する理由に関しては、現時点では明確な解釈には至っていないが、湿式シリカは気相法シリカに比べ活性な孤立シラノール基が著しく少ないため、カチオン定着剤のシリカ粒子

表面への吸着成分が減少し、フリーのカチオン成分が増加する結果、着色剤の定着効率が向上したものと考察している。

【0017】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明に係る湿式シリカとは、珪酸ソーダを原料として沈降法またはゲル法により合成されたものであり、沈降法による合成された湿式シリカとしては、例えば、(株)トクヤマのファインシール等が市販されており、ゲル法により合成された湿式シリカとしては、例えば、日本シリカ工業(株)のNIPGEL等が市販されている。沈降法シリカは、概ね10～60nm、ゲル法シリカは概ね3～10nmの一次粒子が二次凝集体を形成したシリカ微粒子である。

【0018】

一次粒子径が小さいシリカ微粒子を、粉碎微粒化して多孔質層を形成した場合、微細な空隙が形成しやすく着色剤の定着性に対し有利な反面、比表面積が大きくなるために、十分な塗膜強度を得るために多くのバインダー量が必要となり、その結果、インク吸収性の低下を引き起こす。本発明者は、上記課題に関し鋭意検討を行った結果、膜面pHが3.0～6.0となるようにpHを適宜調整することにより、塗膜強度を維持するに必要なバインダー樹脂を低減することができ、塗布乾燥時のひび割れを大幅に低減でき、更に着色剤の定着性が高まることを見出した。

【0019】

上記効果に関する詳細な解釈には至っていないが、形成した塗膜の膜面pHをシリカの等電点に近づけることにより、水素結合性の向上による接着性が強化され、その結果ひび割れがおきにくくなるものと推定している。また、着色剤の定着性が高まる効果としては、一次粒径が小さいことに加え、上記膜面pHの範囲において、シリカ粒子間の凝集力の増加で、より微細な空隙を形成し、着色剤の定着性が高まる結果、高いプリント濃度が得られるものと考察している。

【0020】

上記の検討結果に基づき、本発明のインクジェット記録用紙においては、一次粒子の平均粒径が10nm以下、より好ましくは8nm以下であり、かつ二次粒

子の平均粒径が10～300 nmの湿式シリカ微粒子と親水性バインダーとを含有し、該親水性バインダー（B）に対する該湿式シリカ微粒子（F）の質量比（F/B）が5.5～12で、かつインク吸収層の膜面pHが3.0～6.0、好ましくは3.5～5.5の範囲とする構成において、光沢性、プリント濃度及びインク吸収性の全てを満足するインク吸収層が得られるものである。

【0021】

本発明に係る湿式シリカの一次粒子径に関する下限に特に制約はないが、シリカ微粒子の製造安定性の観点から、3 nm以上であることが好ましい。

【0022】

本発明に係る湿式シリカとしては、好ましくはゲル法により合成される湿式シリカであり、より高いプリント濃度が得られる観点から好ましい。ゲル法による湿式シリカは、沈降法に比べ粒子表面活性が高く凝集力が強い。したがって、より微細な空隙ができやすく、前記推定原因に基づき高いプリント濃度が得られるものと推定している。

【0023】

本発明で規定する湿式シリカの一次粒子および二次粒子の平均粒径の測定は、空隙層の断面や表面を電子顕微鏡で観察し、100個の任意の湿式シリカ粒子の粒径から求めた平均値である。ここで、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表したものである。

【0024】

湿式シリカの粉碎には、例えば、高圧ホモジナイザー、高速攪拌分散機、サンドミル、超音波分散機などを用いることができるが、光沢性とインク吸収層の透明性に対し、分散粒度分布において10 μm以上の粒子の影響が大きい。具体的には、湿式シリカ1 g中の10 μm以上の粒子数xと、湿式シリカの平均粒径y（nm）とが、下式（I）を満たすことが好ましい。

【0025】

式（I）

$$150 < y + 17 \cdot \ln(x) < 500$$

上記式（I）を満たす分散粒度を得る為、本発明においては、サンドミルを用

いることが好ましい。サンドミルに用いるビーズとしては、1.0 mm以下のジルコニアビーズが好ましく、更に好ましくは0.5 mm以下のジルコニアビーズである。

【0026】

本発明のインクジェット記録用紙において、湿式シリカの使用量は、プリント時のインク溢れや斑が起きない程度のインク吸収容量を持たせる為、記録用紙1 m²当たり概ね3～30 g、好ましくは5～20 gである。

【0027】

次いで、本発明に係る親水性バインダーについて説明する。

本発明においては、従来公知の各種親水性バインダーを用いることができ、例えば、ゼラチン（酸処理ゼラチンが好ましい）、ポリビニルアルコールまたはその誘導体、ポリビニルピロリドン（平均分子量が約20万以上が好ましい）、ポリエチレングリコール（平均分子量が約10万以上が好ましい）、ポリエチレンオキシド、ヒドロキシエチルセルロース、寒天、プルラン、デキストラン、デキストリン、水溶性ポリビニルブチラール、アクリル酸、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アルギン酸等が挙げられ、2種以上を併用することもできる。本発明において、特に好ましい親水性バインダーは、ポリビニルアルコールまたはその誘導体である。

【0028】

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールには、カチオン変性したポリビニルアルコールやアニオン性基を有するアニオン変性ポリビニルアルコール、シリル基を置換したシリル変性ポリビニルアルコール等の変性ポリビニルアルコールも含まれる。

【0029】

本発明で好ましく用いられるポリビニルアルコールは、平均重合度が300以上のものが好ましく、平均重合度が1000～5000のものがより好ましく、特に好ましくは2000～4500である。平均分子量としては1000以上のものが好ましく、得られる塗膜の脆弱性が良好となる。また、ケン化度は70～100モル%のものが好ましく、80～99.5モル%のものが特に好ましい。

【0030】

カチオン変性ポリビニルアルコールは、カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体と酢酸ビニルとの共重合体をケン化することにより得られる。カチオン性基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、トリメチルー（2-アクリルアミド-2, 2-ジメチルエチル）アンモニウムクロライド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3, 3-ジメチルプロピル）アンモニウムクロライド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー2-メチルイミダゾール、N-（3-ジメチルアミノプロピル）メタクリルアミド、ヒドロキシルエチルトリメチルアンモニウムクロライド、トリメチルー（-メタクリルアミドプロピル）アンモニウムクロライド、N-（1, 1-ジメチルー3-ジメチルアミノプロピル）アクリルアミド等が挙げられる。

【0031】

カチオン変性ポリビニルアルコールのカチオン変性基含有単量体の比率は、酢酸ビニルに対して0.1～10モル%、好ましくは0.2～5モル%である。カチオン変性ポリビニルアルコールの重合度は通常500～4000、好ましくは1000～4000が好ましい。また、カチオン変性ポリビニルアルコールのケン化度は通常60～100モル%、好ましくは70～99モル%である。

【0032】

上記親水性バインダーの使用量は、インク吸収層を空隙構造とするため、湿式シリカに対して比較的少量使用され、塗膜が安定に形成され、支持体との接着性が十分に保てる範囲でできうる限り少量使用することが好ましい。

【0033】

本発明においては、親水性バインダー（B）に対する該湿式シリカ微粒子（F）の質量比（F/B）が5.5～12とすることが一つの特徴であり、この範囲であれば十分なインク吸収性と塗布乾燥時のひび割れ耐性の両立を図ることができる。この効果は、前述のように塗膜の膜面pHを3.0～6.0、好ましくは3.5～5.5の範囲になるように、調整することにより達成できる。具体的には、インク吸収層用塗布液のpHを調整する方法が好ましいが、その他にインク吸収層塗布後に、pH調整用液をオーバーコートする方法によっても達せられる。

。塗布液 pH の調整は、湿式シリカの粉碎分散液の pH を調整することが好ましく、pH 調整剤としては、例えば、硝酸、リン酸、クエン酸など特に制限はないが、親水性バインダーにポリビニルアルコールを用いる場合には、硼酸を用いることがポリビニルアルコールの架橋剤としての機能を付与できる点で好ましい。また、比較的低 pH 側で製造された湿式シリカで水分散液の pH が 6.0 以下になるものもあり、このような湿式シリカについては、特に pH の調整が必要なく、膜面 pH として 3.0 ～ 6.0 の範囲となる。

【0034】

本発明に係る膜面 pH の測定は、J. TAPPI 紙パルプ試験方法 No. 49 に記載の方法に従って、蒸留水を用い、30 秒後に測定して求めることができる。

【0035】

本発明のインクジェット記録用紙は、高光沢性で高い空隙率を皮膜の脆弱性を劣化させずに得るため、前記親水性バインダーが硬膜剤により硬膜されていることが好ましい。

【0036】

硬膜剤とは、一般的には、前記親水性バインダーと反応し得る基を有する化合物あるいは親水性バインダーが有する異なる基同士の反応を促進するような化合物であり、親水性バインダーの種類に応じて適宜選択して用いられる。

【0037】

本発明で用いることのできる硬膜剤としては、例えば、エポキシ系硬膜剤（ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系硬膜剤（ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系硬膜剤（2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、ほう酸およびその塩、ほう砂、アルミ

明礬等が挙げられる。

【0038】

親水性バインダーとしてポリビニルアルコールおよび／またはカチオン変成ポリビニルアルコールを使用する場合には、ほう酸およびその塩、エポキシ系硬膜剤から選ばれる硬膜剤を使用するのが好ましい。最も好ましい硬膜剤は、ほう酸およびその塩から選ばれる硬膜剤である。ほう酸またはその塩としては、硼素原子を中心原子とする酸素酸およびその塩のことを示し、具体的には、オルトほう酸、二ほう酸、メタほう酸、四ほう酸、五ほう酸、および八ほう酸およびそれらの塩が含まれる。

【0039】

上記硬膜剤の使用量は、使用する親水性バインダーの種類、硬膜剤の種類、湿式シリカ微粒子の種類や親水性バインダーに対する比率等により変化するが、概ね親水性バインダー 1 g 当たり 5 ～ 500 mg、好ましくは 10 ～ 400 mg である。

【0040】

上記硬膜剤は、空隙層を構成する塗布液を塗布する際に、空隙層形成の塗布液中及びまたは空隙層に隣接するその他の層を形成する塗布液中に添加してもよく、あるいは予め硬膜剤を含有する塗布液を塗布してある支持体上に、前記空隙層を形成する塗布液を塗布したり、あるいは空隙層を形成する硬膜剤非含有の塗布液を塗布乾燥した後、硬膜剤溶液をオーバーコートするなどして空隙層に硬膜剤を供給することができるが、好ましくは、製造上の効率から、空隙層を形成する塗布液またはこれに隣接する層の塗布液中に硬膜剤を添加して、空隙層を形成すると同時に硬膜剤を供給するのが好ましい。

【0041】

本発明のインクジェット記録用紙においては、カチオン定着剤を含有することが好ましい。

【0042】

本発明に係るカチオン定着剤（カチオン性ポリマーともいう）の例としては、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン、ジシアンジアミド

ポリアルキレンポリアミン縮合物、ポリアルキレンポリアミンジシアンジアミドアンモニウム塩縮合物、ジシアンジアミドホルマリン縮合物、エピクロルヒドリン・ジアルキルアミン付加重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド重合物、ジアリルジメチルアンモニウムクロライド・SO₂共重合物、ポリビニルイミダゾール、ビニルピロリドン・ビニルイミダゾール共重合物、ポリビニルピリジン、ポリアミジン、キトサン、カチオン化澱粉、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド重合物、(2-メタクロイルオキシエチル)トリメチルアンモニウムクロライド重合物、ジメチルアミノエチルメタクリレート重合物、などが挙げられる。

【0043】

また、化学工業時報平成10年8月15, 25日に述べられるカチオン性ポリマー、三洋化成工業株式会社発行「高分子薬剤入門」に述べられる高分子染料固着剤が例として挙げられる。

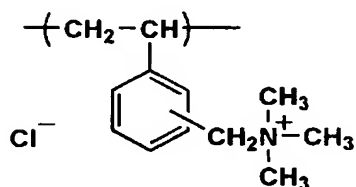
【0044】

本発明においては、プリント保存時のしみ耐性を向上する観点から、下記のカチオンポリマー1が、特に好ましい。

【0045】

【化1】

カチオン性ポリマー1



Mn=2.4万

【0046】

本発明に係るカチオン定着剤の使用量は、湿式シリカ微粒子に対する質量比で15質量%以下、より好ましくは10%以下、更に好ましくは7%以下であり、この範囲とすることにより、インク吸収性の劣化を抑制する為に好ましい。また

、使用量の下限は十分な滲み耐性を得る観点から、0.1%以上であることが必要である。

【0047】

本発明のインクジェット記録用紙のインク吸収層及び必要に応じて設けられるその他の層には、上述した以外の各種添加剤を使用することができ、例えば、アニオン、カチオン、非イオン、両性の各界面活性剤、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、カゼイン、澱粉、寒天、カラギーナン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリスチレンスルホン酸、セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デキストラン、デキストリン、プルラン、水溶性ポリビニルブチラール等の水溶性ポリマー、ホウ酸またはその塩、エポキシ系架橋剤（例えば、ジグリシジルエチルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ジグリシジルシクロヘキサン、N,N-ジグリシジル-4-グリシジルオキシアニリン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル等）、アルデヒド系架橋剤（例えば、ホルムアルデヒド、グリオキサール等）、活性ハロゲン系架橋剤（例えば、2,4-ジクロロ-4-ヒドロキシ-1,3,5-スートリアジン等）、活性ビニル系化合物（例えば、1,3,5-トリシアクリロイル-ヘキサヒドロ-スートリアジン、ビスビニルスルホニルメチルエーテル等）、アルミ明礬、イソシアネート系化合物等の架橋剤、特開昭57-74193号、同57-87988号及び同62-261476号に記載の紫外線吸収剤、特開昭57-74192号、同57-87989号、同60-72785号、同61-146591号、特開平1-95091号及び同3-13376号等に記載されている退色防止剤、特開昭59-42993号、同59-52689号、同62-280069号、同61-242871号及び特開平4-219266号等に記載されている蛍光増白剤、硫酸、リン酸、クエン酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のpH調整剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、帯電防止剤、マット剤等の公知の各種添加剤を含有させることもできる。

【0048】

本発明のインクジェット記録用紙に係るインク吸収層は、2層以上から構成されていてもよく、この場合、それらのインク吸収層の構成はお互いに同じであっても異なっても良い。

【0049】

本発明のインクジェット記録用紙の支持体としては、吸水性又は非吸水性の支持体を用いることができるが、プリント後にシワの発生が無く、画像に平滑性の差が生ぜずに高品位のプリントが得られる点から非吸水性支持体が好ましい。

【0050】

吸水性支持体としては、紙支持体が一般的であるが、布あるいは多孔質のフィルム支持体も含まれる。

【0051】

また、非吸水性支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエステル系樹脂、ジアセテート系樹脂、トリアセテート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、セロハン、セルロイド等の材料からなるフィルム等、金属やガラス、さらにはポリエチレン樹脂被覆層を有する樹脂被覆紙（いわゆるRCペーパー）、ポリエチレンテレフタレートに白色顔料を添加したホワイトペットなどが挙げられる。

【0052】

本発明においては、その中でも原紙支持体の両面をポリエチレンでラミネートした紙支持体（RCペーパー）を用いることが、記録画像が写真画質に近く、しかも低コストで高品質の画像が得られる為、特に好ましい。

【0053】

以下、本発明で特に好ましい非吸水性支持体である紙をポリオレフィン樹脂で被覆した支持体について説明する。

【0054】

本発明に係る支持体で用いられる紙は、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレン等の合成パルプあるいはナイロンやポリエステル等の合成繊維を用いて抄紙される。木材パルプとしてはLBKP、LBS

P、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。ただし、LBSP及び／またはLDPの比率は10～70%が好ましい。上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸塩パルプ）が好ましく用いられ、また漂白処理を行って白色度を向上させたパルプも有用である。

【0055】

紙中には、例えば、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン等の白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤等を適宜添加することができる。

【0056】

抄紙に使用するパルプの濾水度は、CSFの規定で200～500mlが好ましく、また、叩解後の繊維長がJIS P 8207に規定される24メッシュ残分と42メッシュ残分の和が30～70%が好ましい。なお、4メッシュ残分は20%以下であることが好ましい。

【0057】

紙の坪量は50～250gが好ましく、特に、70～200gが好ましい。紙の厚さは50～210 μ mが好ましい。

【0058】

紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与えることもできる。紙密度は0.7～1.2g/cm³（JIS P 8118）が一般的である。更に、原紙剛度はJIS P 8143に規定される条件で20～200gが好ましい。

【0059】

紙表面には、表面サイズ剤を塗布しても良く、表面サイズ剤としては前記原紙中に添加できるのと同様のサイズ剤を使用できる。

【0060】

紙のpHは、JIS P 8113で規定された熱水抽出法により測定された場合、pH5～9であることが好ましい。

【0061】

次に、この紙の両面を被覆するポリオレフィン樹脂について説明する。

この目的で用いられるポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリエチレンが挙げられるが、プロピレンを主体とする共重合体等のポリオレフィン類が好ましく、ポリエチレンが特に好ましい。

【0062】

以下、特に好ましいポリエチレンについて説明する。

紙表面及び／または裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)及び／または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0063】

特に、塗布層側のポリオレフィン層は、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタンをその中に添加し、不透明度及び白色度を改良したものが好ましい。酸化チタン含有量はポリオレフィンに対して概ね1～20%、好ましくは2～15%である。

【0064】

ポリオレフィン層中には、白地の調整を行うための耐熱性の高い着色顔料や蛍光増白剤を添加することができる。着色顔料としては、例えば、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、マンガンブルー、セルリアン、タングステンブルー、モリブデンブルー、アンスラキノンブルー等が挙げられる。蛍光増白剤としては、例えば、ジアルキルアミノクマリン、ビスジメチルアミノスチルベン、ビスメチルアミノスチルベン、4-アルコキシ-1,8-ナフタレンジカルボン酸-N-アルキルイミド、ビスベンズオキサゾリルエチレン、ジアルキルスチルベン等が挙げられる。

【0065】

紙の表裏のポリエチレンの使用量は、インク吸収層の膜厚やバック層を設けた

後で低湿及び高湿化でのカールを最適化するように選択されるが、一般にはポリエチレン層の厚さはインク吸収層側で15～50 μm 、バック層側で10～40 μm の範囲である。表裏のポリエチレンの比率は、インク受容層の種類や厚さ、中紙の厚み等により変化するカールを調整する様に設定されるのが好ましく、通常は表／裏のポリエチレンの比率は、厚みで概ね3／1～1／3である。

【0066】

更に、上記ポリエチレンで被覆紙支持体は、以下(1)～(7)項の特性を有していることが好ましい。

【0067】

- (1) 引っ張り強さ: J I S P 8113で規定される強度で縦方向が19.6～29.4 N、横方向が9.8～19.6 Nであることが好ましい
- (2) 引き裂き強度: J I S P 8116で規定される強度で縦方向が0.20～2.94 N、横方向が0.098～2.45 Nが好ましい
- (3) 圧縮弾性率: 9.8 kN/cm²が好ましい
- (4) 不透明度: J I S P 8138に規定された方法で測定したときに80%以上、特に85～98%が好ましい
- (5) 白さ: J I S Z 8727で規定されるL^{*}、a^{*}、b^{*}が、L^{*}=80～96、a^{*}=-3～+5、b^{*}=-7～+2であることが好ましい
- (6) クラーク剛直度: 記録用紙の搬送方向のクラーク剛直度が50～300 cm³/100である支持体が好ましい
- (7) 原紙中の水分は、中紙に対して4～10%が好ましい
- (8) インク受容層を設ける光沢度(75度鏡面光沢度)は10～90%が好ましい。

【0068】

本発明のインクジェット記録用紙の製造において、用いることのできる塗布方式としては、例えば、ロールコーティング法、ロッドバーコーティング法、エアナイフコーティング法、スプレーコーティング法、カーテン塗布方法、あるいは米国特許第2,681,294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法が好ましく用いられる。

【0069】

塗布液温度は、通常は25～60℃であり、35～50℃が好ましく、36～48℃の液を使用するのが特に好ましい。冷却は塗布後の膜面温度が20℃以下、好ましくは15℃以下になるようにして一定時間（好ましくは5秒間以上）冷却ゾーンを通過させる。この冷却時点ではあまり強い風を吹き付けないことが液ヨリの発生を抑えるという観点において好ましい。その後の乾燥は、20℃以上の風を吹き付けて行うのが、均一な膜面を得る点から好ましく、特に20℃以上の風を吹き付けてから徐々に風の温度を上げるのが好ましい。乾燥時間は、湿潤総膜厚にもよるが、概ね10分以内、特に5分以内にするのが好ましい。

【0070】

本発明のインクジェット記録用紙を用いて画像記録する際には、水性インクを用いた記録方法が好ましく用いられ、更に、水性インクとしては、水溶性染料インクを用いることが、本発明の目的効果をより効果的に発揮することができ好ましいが、顔料インクを用いたインクジェット記録でも使用することができる。

【0071】

本発明でいう水性インクとは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤を有する記録液体である。

【0072】

着色剤としては、インクジェットで公知の直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料あるいは水分散性顔料が使用できる。

【0073】

水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリ

エチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、トリエタノールアミン等の多価アルコール類；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。中でも、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンやグリセリン等の多価アルコール類、トリエチレングリコールモノブチルエーテルの多価アルコールの低級アルキルエーテル等は好ましいものである。

【0074】

その他の水性インクの添加剤としては、例えば、pH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤、等が挙げられる。

【0075】

水性インク液は、記録用紙に対する濡れ性を良好にするために、20℃において、通常、25～60 mN/m、好ましくは30～50 mN/mの範囲内の表面張力を有するのが好ましい。上記インクのpHは、好ましくは5～10であり、特に好ましくは6～9である。

【0076】

【実施例】

以下に、本発明の効果を、実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されない。なお、実施例中に記載の「%」は、特に断りのない限り質量%を示す。また、記録用紙作製時のバインダー、あるいはその質量とは、ポリビニルアルコールとエマルジョン樹脂の総量を指す。

【0077】

実施例 1

《シリカ分散液S-1～S-11の調製》

高速攪拌分散機を用いて、1%エタノール水溶液820 ml中に、表1に記載の各シリカ微粒子をそれぞれ125 gずつ徐々に加えながら攪拌分散し、S-1以外はpH調整した後、純水を加えて1000 mlに仕上げた。次いで、この各

分散液をサンドミルにより適宜分散時間を変えて、表 2 に示すシリカ分散液 S-1 ~ S-11 を調製した。なお、pH 調整は S-2、S-3 については硝酸を用い、S-4 ~ S-11 については 5 % 硼酸水溶液を 50 ml 加えた後、硝酸により調整した。得られた各分散液を、アドバンテックス東洋社製の TCP-10 タイプのフィルターを用いてろ過を行った。また、表 1 に示すシリカ分散液のシリカ微粒子の二次平均粒径は、各シリカ分散液を 50 倍に希釈した後、光散乱高度計（大塚電子（株）製）を用いて測定した値である。

【0078】

【表 1】

シリカ分散液 番号	分散液 pH	二次平均 粒径 (nm)	pH調整剤	シリカ微粒子の特性		
				商品名	製造メーカー	製法
S-1	7.0	223	-	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-2	5.8	221	硝酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-3	4.3	189	硝酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-4	4.3	190	硝酸、ほう酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-5	2.9	188	硝酸、ほう酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-6	2.5	195	硝酸、ほう酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-7	4.3	294	硝酸、ほう酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-8	4.3	343	硝酸、ほう酸	Nipgel AZ200	日本シリカ工業(株)	ゲル法湿式シリカ
S-9	4.3	232	硝酸、ほう酸	X37B	(株)トクヤマ	沈降法湿式シリカ
S-10	4.3	198	硝酸、ほう酸	X45	(株)トクヤマ	沈降法湿式シリカ
S-11	4.3	210	硝酸、ほう酸	Nipgel E-75	日本シリカ工業(株)	沈降法湿式シリカ

【0079】

《記録用紙の作製》

〔記録用紙 1-1～1-15 の作製〕

上記調製したシリカ分散液 S-1～S-11 を 45℃ にて攪拌しながら、10% ポリビニルアルコール水溶液（（株）クラレ製 PVA235）を表 2 に記載の固形分質量比となるように加え、シリカ固形分質量比として 9% になるように純水を加えて、各インク吸収層塗布液を調製した。なお、このインク吸収層塗布液中の親水性バインダーであるポリビニルアルコール（B）に対するシリカ微粒子（F）の質量比（F/B）を、表 2 に示す。

【0080】

次に、坪量 180 g/m² の原紙両面をポリエチレンで被覆した支持体（厚さ 250 μm、記録面側のポリエチレン層中に 6 質量% のアナターゼ型チタン含有）の記録面側に、上記インク吸収層塗布液 1 を、シリカの付量換算で 16 g/m² になる条件の湿潤膜厚でワイヤーバー塗布し、塗布直後に 4℃ に保たれた冷却ゾーンで 20 秒間冷却した後、20℃～65℃ に段階的に温度を変化させた風で順次乾燥して、記録用紙 1-1～1-15 を作製した。

【0081】

《記録用紙の評価》

以上のようにして作製した記録用紙 1-1～1-15 について、以下に記載の方法に従って、各特性の評価を行った。

【0082】

〔シリカ粒子の二次平均粒径の測定〕

各記録用紙のインク吸収層の断面及び表面を電子顕微鏡で観察し、100 個の任意のシリカ粒子の粒径を測定し、その平均値を求めこれを二次平均粒径とした。なお、個々の粒径は、その投影面積に等しい円を仮定した時の直径で表した。

【0083】

〔インク吸収性の評価〕

各記録用紙を、エプソン社製のインクジェットプリンター PM-800C を用いて、純正水性染料インクにより緑のベタ画像の印字を行い、印字直後のベタ画像部分を指で擦って画像の乱れを目視評価し、下記の基準に則りインク吸収性の評価を行った。

【0084】

- ◎：指で擦っても、全く画像の乱れがない
- ：指で擦ると、僅かに画像が乱れる
- △：指で擦ると、一部画像が乱れるが、原画像の判別は可能である
- ×：画像全体が擦れて汚れてしまい、原画像をとどめない

〔ひび割れ耐性の評価〕

各記録用紙の $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 当たりの $5 \mu\text{m}$ 以上の大きさのひび割れ個数をカウントし、下記の基準に則りひび割れ耐性の評価を行った。

【0085】

- ◎：ひび割れが全く発生していない
- ：ひび割れの発生数が、1～3個である
- △：ひび割れの発生数が、4～9個である
- ×：ひび割れの発生数が、10個以上である

〔プリント濃度の測定〕

各記録用紙に、セイコーエプソン社製のインクジェットプリンターPM800Cを用いて、純正水性染料インクにより黒色ベタ画像の印字を行い、反射濃度を測定した。

【0086】

〔光沢度の測定〕

上記作成した黒ベタ画像について、日本電色工業株式会社製変角光沢度計（VGS-1001DP）を用いて、75度光沢を測定した。

【0087】

以上により得られた各評価結果を、表2に示す。

【0088】

【表 2】

記録用紙 番号	シリカ粒子		PVAの固形分 比率(%)	F/B	膜面pH	シリカ粒子 二次平均粒径(nm)	インク 吸収性	光沢度 (%)	プリント 濃度	ひび割れ 耐性	備考
	分散液	固形分比率(%)									
1-1	S-1	83.4	16.6	5.0	7.3	232	×	55	1.98	○	比較例
1-2	S-1	90.0	10.0	9.0	7.3	230	○	38	1.89	×	比較例
1-3	S-2	90.0	10.0	9.0	6.0	229	○	54	2.15	○	本発明
1-4	S-3	90.0	10.0	9.0	4.5	211	◎	55	2.25	○	本発明
1-5	S-4	90.0	10.0	9.0	4.6	204	◎	56	2.23	○	本発明
1-6	S-5	90.0	10.0	9.0	3.1	199	◎	56	2.25	○	本発明
1-7	S-6	90.0	10.0	9.0	2.5	200	○	40	2.24	×	比較例
1-8	S-4	86.7	13.3	6.5	4.6	203	◎	55	2.25	◎	本発明
1-9	S-4	84.6	15.4	5.5	4.6	205	○	54	2.24	◎	本発明
1-10	S-4	83.3	16.7	5.0	4.6	207	△	55	2.24	◎	比較例
1-11	S-7	86.7	13.3	6.5	4.5	294	◎	52	2.16	◎	本発明
1-12	S-8	86.7	13.3	6.5	4.5	352	◎	44	1.90	○	比較例
1-13	S-9	86.7	13.3	6.5	4.6	228	◎	55	2.14	◎	本発明
1-14	S-10	86.7	13.3	6.5	4.5	228	○	52	1.92	◎	比較例
1-15	S-11	86.7	13.3	6.5	4.6	219	△	50	1.83	◎	比較例

*PVA: ポリビニルアルコール

【0089】

表2より明らかなように、本発明で規定する構成からなるインク吸収層を有す

る記録用紙は、ひび割れ耐性が良好で、かつインク吸収性、光沢性に優れ、得られるプリント濃度が高いことが分かる。これに対し、比較の記録用紙は、インク吸収性が良好であっても、塗膜が脆弱でひび割れ耐性に劣る、プリント濃度が低いなど、いずれかの性能を欠くものであった。

【0090】

実施例 2

《記録用紙の作製》

〔記録用紙 2-1 の作製：比較例〕

0.6%エタノール水溶液 860 ml に、カチオン性ポリマー（前述に例示したカチオン性ポリマー 1）の 28% 水溶液を 81 g、ホウ酸 4.3 g、ホウ砂 3.1 g を加えた液に、高速攪拌分散機を用いて気相法シリカ（商品名：アエロジル 300、日本アエロジル（株）製、一次粒子の平均粒径：7 nm）190 g を徐々に添加分散し 1000 ml に仕上げた。更に、サンドミルにより分散した後、アドバンテックス東洋社製の TCP-10 タイプのフィルターを用いてろ過を行い、これを分散液 A とした。

【0091】

この分散液 A の 485 ml を 45℃ で攪拌しながら、ポリビニルアルコール（商品名：PVA 235、（株）クラレ製）の 10% 水溶液を 154 ml 加え、界面活性剤（サポニン）を添加して、45℃ での粘度が 40 cP になるように純水を加えて、半透明状のインク吸収層塗布液を得た。

【0092】

次に、坪量 180 g/m² の原紙両面をポリエチレンで被覆した支持体（厚さ 250 μm、記録面側のポリエチレン層中に 6 質量% のアナターゼ型チタン含有）の記録面側に、上記インク吸収層塗布液を、シリカの付量換算で 16 g/m² になる条件の湿潤膜厚でスライドホッパー塗布機により塗布し、塗布直後に 0℃ に保たれた冷却ゾーンで 20 秒間冷却した後、20℃～65℃ に段階的に温度を変化させた風で順次乾燥し、20～25℃、相対湿度が 40～60% の雰囲気下で 2 分間調湿して、試料を巻き取って記録用紙 2-1 を得た。なお、記録用紙 2-1 の膜面 pH は 4.6 であった。

【0093】

〔記録用紙2-2の作製：比較例〕

上記記録用紙2-1の作製において、分散液Aの調製に用いたカチオン性ポリマー1の28%水溶液の添加量を40gに変更し、加えて、攪拌分散機による一次分散液のpHを硝酸で4.3に調整した以外同様にして記録用紙2-2を得た。なお、膜面のpHは4.7であった。

【0094】

〔記録用紙2-3の作製：本発明〕

上記記録用紙2-2の作製において、分散液Aに用いた気相法シリカを、湿式シリカ（Nipgel AZ200 日本シリカ工業（株）製 ゲル法湿式シリカ、平均一次粒径：10nm）に変更した以外は同様にして、記録用紙2-3を得た。なお、膜面のpHは4.7であった。

【0095】

《記録用紙の評価》

以上のようにして作製した記録用紙2-1～2-3について、実施例1に記載の評価項目に加え、下記の方法に従ってプリント画像の滲み耐性について評価した。

【0096】

〔プリント画像の滲み耐性の評価〕

セイコーエプソン社製インクジェットプリンターPM800Cを用いて、純正水性染料インクにより、M及びKの各ラインを幅約0.3mmでプリントし、5分放置後、クリヤファイルに入れて30日間保存した。保存後に各ラインの線幅をマイクロデンシトメータで測定し、線幅の広がり率（保存後線幅／保存前線幅）を求めた。

【0097】

以上により得られた各評価結果を、表3に示す。

【0098】

【表 3】

記録用紙 番号	シリカ種類	シリカ粒子 二次平均粒径(nm)	インク 吸収性	光沢度 (%)	プリント 濃度	ひび割れ 耐性	しみ耐性		備考
							M	K	
2-1	気相法シリカ	36	△	55	2.26	○	1.27	1.35	比較例
2-2	気相法シリカ	39	◎	54	2.25	◎	1.89	2.02	比較例
2-3	湿式シリカ	189	◎	54	2.25	◎	1.19	1.30	本発明

【0099】

表3より明らかなように、本発明の記録用紙は、比較例に比べカチオン定着剤によるしみ耐性に優れるものであることが分かる。すなわち、記録用紙2-2と記録用紙2-3の比較において、カチオン定着剤の含有量はいずれも同じである

が、本発明の記録用紙 2 - 3 の方が滲み耐性が優れる。一方、滲み耐性を高める為にカチオン定着剤量を、記録用紙 2 - 2 に対し増加した記録用紙 2 - 1 においては、滲み耐性に優れるもののインク吸収性が低下している。

【 0 1 0 0 】

【発明の効果】

本発明により、高いインク吸収性、光沢及びプリント濃度を有し、かつ柔軟なインク吸収層が形成され、ひび割れ耐性に優れ、更に、カチオン定着剤を加えた場合においても高いインク吸収性を維持したまま滲み耐性を高めることができるインクジェット記録用紙を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、高いインク吸収性、光沢及びプリント濃度を有し、柔軟なインク吸収層が形成により、ひび割れ耐性に優れ、更に、カチオン定着剤を加えた場合においても高いインク吸収性を維持したまま滲み耐性を高めることができるインクジェット記録用紙を提供することにある。

【解決手段】 インク吸収層が、一次粒子の平均粒径が10 nm以下で、かつ二次粒子の平均粒径が10～300 nmの湿式シリカ微粒子と親水性バインダーとを含有し、該親水性バインダー（B）に対する該湿式シリカ微粒子（F）の質量比（F/B）が5.5～12で、かつ該インク吸収層の膜面pHが3.0～6.0であることを特徴とするインクジェット記録用紙。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 6
受付番号	5 0 2 0 1 8 7 4 7 5 6
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月11日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 9 2 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 4 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 8 月 2 1 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタホールディングス株式会社